

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-040490

(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.Cl.

C23F 1/28  
// H01L 23/50

(21)Application number : 11-212391

(71)Applicant : MEC KK

(22)Date of filing : 27.07.1999

(72)Inventor : AKIYAMA DAISAKU  
SAITO TOMOSHI

## (54) MICROETCHING AGENT FOR IRON-NICKEL ALLOY AND SURFACE ROUGHENING METHOD SUING IT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To roughen the surface of an iron-nickel alloy to a fine rugged shape in which anchoring effect is sufficiently exhibited in the case of being adhered with a resin by subjecting the alloy to etching with an aq.soln. contg. an oxi dizer, inorganic acid and chlorine ions.

**SOLUTION:** This is a surface roughening method using a microetching agent for an iron-nickel alloy composed of an aq.soln. contg., by weight, 0.5 to 20% oxidizer, 2 to 40% inorganic acid and 0.001 to 2.0% chlorine ions. As the oxidizer, salt contg. ferric salt such as ferric nitrate and ferric sulfate is desirable because of its good stability. Inorganic acid dissolves oxidized iron and nickel, and sulfuric acid and nitric acid are desirable from the points of the easiness of waste water treatment, cost or the like. For controlling the surface shape, chlorine ions are added. As a chlorine ion source, sodium chloride, ammonium chloride, hydrochloric acid, aniline hydrochloride or the like can be given. As for their concn., that of the oxidizer is controlled to 0.5 to 20%, that of inorganic acid to 2 to 40%, and that of chlorine ions to 0.001 to 0.5%.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-40490

(P2001-40490A)

(43)公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 23 F 1/28  
// H 01 L 23/50

識別記号

F I  
C 23 F 1/28  
H 01 L 23/50

テ-マコト<sup>\*</sup>(参考)  
4 K 0 5 7  
A 5 F 0 6 7

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全4頁)

(21)出願番号 特願平11-212391

(71)出願人 000114488

メック株式会社

兵庫県尼崎市東初島町1番地

(22)出願日 平成11年7月27日(1999.7.27)

(72)発明者 秋山 大作

兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式  
会社内

(72)発明者 齊藤 知志

兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式  
会社内

(74)代理人 100073874

井理士 萩野 平 (外3名)

Fターム(参考) 4K057 WA05 WB01 WE30 WN01  
5F067 AA04 DA16 EA02

(54)【発明の名称】 鉄ニッケル合金用マイクロエッチング剤およびそれを用いる表面粗化法

(57)【要約】

【課題】 鉄ニッケル合金の表面を微細な凹凸形状に粗化することのできるマイクロエッチング剤および表面粗化法を提供する。

【解決手段】 酸化剤0.5~20% (重量%、以下同様)、無機酸2~40%および塩素イオン0.001~2.0%を含有する水溶液からなる鉄ニッケル合金用マイクロエッチング剤、ならびに前記水溶液を用いる鉄ニッケル合金の表面粗化法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化剤0.5～20重量%、無機酸2～40重量%および塩素イオン0.001～2.0重量%を含有する水溶液からなる鉄ニッケル合金用マイクロエッティング剤。

【請求項2】 鉄ニッケル合金を、酸化剤0.5～20重量%、無機酸2～40重量%および塩素イオン0.001～2.0重量%を含有する水溶液でエッティングすることを特徴とする鉄ニッケル合金の表面粗化法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、42アロイ(Fe-42Ni)等の鉄ニッケル合金の表面を微細な凹凸のある形状に粗化することのできるマイクロエッティング剤および表面粗化法に関する。本発明のマイクロエッティング剤は、例えば半導体装置のリードフレーム表面処理等に有用である。

## 【0002】

【従来の技術】鉄ニッケル合金と樹脂との接着性向上させるために、従来からスクラブ研磨やバフ研磨により表面を粗化することが行われている。しかしながら、このような物理的研磨法では、樹脂との接着性に優れた微細な凹凸を得ることは困難である。また、塩化第二鉄と塩酸からなる水溶液で表面をマイクロエッティングして粗化することも検討されているが、このようなマイクロエッティング剤では浅く滑らかな凹凸しか得られず、樹脂との接着性が不充分である。例えば、鉄ニッケル合金のエッティング剤として、特開昭63-79983号公報には、第二鉄塩、ポリアミン、有機硫黄化合物、有機キレート化合物および無機酸(塩酸、硫酸または硝酸)を含有する水溶液が記載されている。しかしながら、この水溶液でニッケルをマイクロエッティングすると、前記公報にも記載されているように、平滑で光沢のある表面になり、樹脂との接着性はかえって低下してしまう。

【0003】また、特公平1-28831号公報には、塩化第二鉄、硫酸および塩酸を含有する水溶液が、鉄ニッケル合金の表面を平滑で光沢のある表面にすると記載されている。さらに特公平2-54431号公報には、実施例はないが、硝酸第二鉄、硝酸、尿素、界面活性剤および塩素イオンを含有する水溶液が、鉄ニッケル合金の表面を平滑で光沢のある表面にすると記載されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】このように、鉄ニッケル合金の表面を、樹脂と接着した場合にアンカー効果が充分に発現されるような微細な凹凸のある形状に粗化することのできるマイクロエッティング剤は未だ得られていない。本発明は、従来の技術の欠点を克服し、鉄ニッケル合金の表面を、樹脂と接着した場合にアンカー効

果が充分に発現されるような微細な凹凸のある形状に粗化することのできるマイクロエッティング剤および表面粗化法を得ることを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記マイクロエッティング剤を得るべく鋭意検討を重ねた結果、酸化剤0.5～20%（重量%、以下同様）、無機酸2～40%および塩素イオン0.001～2.0%を含有する水溶液が、特公平2-54431号公報等の記載とは逆に鉄ニッケル合金表面を粗化しうることを見出した。

## 【0006】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。本発明における酸化剤は、鉄およびニッケルを酸化し、エッティング速度および金属許容溶解量を増加させる。前記酸化剤としては、例えば硝酸第二鉄、硫酸第二鉄、塩化第二鉄、ペルオキソ化合物等があげられる。前記酸化剤のうちでは、硝酸第二鉄、硫酸第二鉄等の第二鉄を含有する塩が、安定性がよく、好ましい。塩化第二鉄を使用する場合は、塩素イオン濃度が2.0%をこえないように配合される。

【0007】前記酸化剤の濃度は、酸化剤の種類、エッティング速度や表面粗化能力に応じて調製されるが、通常0.5～20%、好ましくは3～10%である。前記濃度が0.5%未満ではエッティング速度および許容金属溶解量を増加させる効果が不充分であり、20%をこえるとエッティング速度が速くなりすぎてエッティング量の制御が困難になり、微細な凹凸が得にくくなる。

【0008】本発明における無機酸は、酸化した鉄およびニッケルを溶解する作用を有する。前記無機酸としては、例えば硫酸、硝酸、塩酸、リン酸、スルファミン酸、ホウ酸、ホウフッ酸等があげられる。前記無機酸のうちでは、硫酸や硝酸が廃液処理の容易さ、コスト等の点から好ましい。塩酸を使用する場合は、塩素イオン濃度が2.0%をこえないように配合される。

【0009】前記無機酸の濃度は、無機酸の種類、エッティング速度や銅溶解許容量に応じて調製されるが、通常2～40%、好ましくは10～30%である。前記濃度が2%未満ではエッティング速度が遅くなりすぎて所望の凹凸形状を得るために処理時間が長くなり、またエッティング剤の許容金属溶解量が少なくなる。前記濃度が40%をこえるとエッティング速度が速くなりすぎてエッティング量の制御が困難になり、微細な凹凸が得にくくなる。

【0010】本発明においては、表面形状を調整するために塩素イオンが添加される。塩素イオン源に特に限定はないが、例えば塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、塩酸等の塩化物や、アニリン塩酸塩、エチルアミン塩酸塩等の塩酸塩があげられる。塩素イオンの濃度は0.01～2.0%、好ましくは0.01～0.5%である。前記濃度が低くなると粗化表面の凹凸の凹部の割合

が小さくなり（凹部が狭くなり）、濃度が高くなると平滑な形状にエッティングされるようになる。

【0011】前記酸化剤として硝酸第二鉄を使用したり、酸として硝酸を使用する場合、エッティングの反応に伴って発生するチッ素酸化物を分解または再酸化してエッティング剤の酸化力を安定化するために、チッ素酸化物分解剤を添加するのが好ましい。このチッ素酸化物分解剤を添加することにより、エッティング形状が安定し、一定の微細な凹凸をつくりだすことができる。前記チッ素酸化物分解剤としては、例えば尿素、チオ尿素、スルファミン酸、それらの誘導体等があげられる。また、硝酸第二鉄の他の酸化剤もチッ素酸化物を分解する作用がある。

【0012】前記チッ素酸化物分解剤の濃度は、少なくとも0.1%であるのが好ましい。なお、本発明のマイクロエッティング剤を連続使用する場合は、チッ素酸化物分解剤の濃度は0.2~1.0%が好ましい。前記濃度が0.2%未満ではチッ素酸化物分解剤を頻繁に補給しなければならず、また1.0%をこえるとチッ素酸化物分解剤の種類によっては液温低下時にそれらが析出する場合がある。

【0013】本発明のマイクロエッティング剤には、さらに微細な凹凸を一様に、かつ安定に形成させる作用のある界面活性剤を添加してもよい。前記界面活性剤としては、例えばポリエチレングリコール等のノニオン系界面活性剤があげられる。

【0014】本発明のマイクロエッティング剤は、前記の各成分を水に溶解させることにより容易に調整することができる。前記水としては、イオン交換水が好ましい。

【0015】本発明のマイクロエッティング剤の使用方法に特に限定はないが、例えば鉄ニッケル合金にマイクロエッティング剤をスプレーする方法、マイクロエッティング剤中に鉄ニッケルを浸漬する方法などがあげられる。酸化剤として硝酸第二鉄、硫酸第二鉄等を用いる場合は、ニッケルとの反応によって生じた第一鉄イオンが空気酸化によって第二鉄イオンに戻され、エッティング能

力を回復させることができるスプレー法が好ましい。したがって、浸漬法の場合は、空気を吹き込むためのバーリング等を行うことが好ましい。

【0016】本発明のマイクロエッティング剤を使用する場合、深い凹凸形状を得るためにエッティング量（鉄ニッケル合金のエッティング前後の重量変化と表面積、密度から算出したエッティング深さ、以下同様）は0.5~5.0μm、さらには1.5~3.0μmであるのが好ましい。また、マイクロエッティング剤の温度は通常20~50℃が好ましく、エッティング時間は通常20~120秒、エッティング速度は通常1.0~5.0μm/分である。

### 【0017】

#### 【実施例】実施例1~6

表1に示す組成のマイクロエッティング剤を調製した。次に、厚さ6.0μmの42アロイ箔を、40℃、90秒間の条件でマイクロエッティング剤中に浸漬振動させ、表面をエッティングした。エッティング量はいずれも3μmであった。表面を3500倍の電子顕微鏡により観察したところ、微細な深い凹凸が一様に形成されていた。得られた42アロイ箔を、厚さ0.15mmの多層配線板用プリプレグ（三菱瓦斯化学（株）製のG E P L - 170）を介して基材に積層プレスした後、J I S C 6481(1990)に準じて42アロイ箔の引き剥がし強さを測定した。その結果を表1に示す。

### 【0018】比較例1~3

表1に示す組成のマイクロエッティング剤を調製し、実施例1と同様にして42アロイ箔の表面をエッティングした。エッティング量はいずれも3μmであった。表面を3500倍の電子顕微鏡により観察したところ、凹凸が一様に形成されていたが、実施例に比べ深さがかなり浅い凹凸であった。次に実施例1と同様に引き剥がし強さを測定した。その結果を表1に示す。

### 【0019】

#### 【表1】

実施例 番号	組成 (重量%)	引き剥がし強さ (N/mm)
1	硝酸 2.0 硫酸第二鉄 1.0 塩化ナトリウム 0.3 PEG 400 1 スルファミン酸 1 イオン交換水 残	1.06
2	硫酸 2.0 硫酸第二鉄 1.0 塩化アンモニウム 0.4 イオン交換水 残	1.10
3	硫酸 2.0 硫酸第二鉄 1.0 塩化アンモニウム 0.4 PEG 400 1 イオン交換水 残	1.11
4	硫酸 2.0 硝酸第二鉄 5 塩化ナトリウム 0.4 PEG 400 1 尿素 1 イオン交換水 残	1.08
5	硝酸 2.0 硝酸第二鉄 6 塩酸 0.3 尿素 1 イオン交換水 残	1.03
6	硝酸 2.0 硝酸第二鉄 6 塩酸 0.3 PEG 400 1 尿素 1 イオン交換水 残	1.05
比較例 1	塩酸 5 塩化第二鉄 2.5 イオン交換水 残	0.48
比較例 2	硫酸 2.0 硫酸第二鉄 1.0 イオン交換水 残	0.35
比較例 3	硝酸 2.0 硝酸第二鉄 6 イオン交換水 残	0.43

PEG 400: 平均分子量400のポリエチレングリニール

【0020】実施例および比較例の結果から、本発明のマイクロエッティング剤でエッティングされた42アロイ箔は、表面に深い凹凸が形成され、樹脂との接着性に優れているのに対し、比較例では、凹凸が浅く、樹脂との接

着性が不充分であることがわかる。

【発明の効果】本発明のマイクロエッティング剤は、鉄ニッケル合金の表面を、深い凹凸のある粗化表面にすることができる。